BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES THERMOELEKTRISCHEN VERHALTENS VON ELECTROLYTEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VON

WILHELM DONLE
AUS ANSBACH.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1886.

Die nachstehenden experimentellen Untersuchungen habe ich auf Veranlassung und unter der Leitung meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Prof. Dr. Wilhelm von Beetz in den Jahren 1883 und 1884 im physikalischen Laboratorium der k. technischen Hochschule zu München ausgeführt und hoffe durch dieselben einen Beitrag zu liefern zu der Frage über das gegenseitige thermoelectrische Verhalten von Flüssigkeiten. Insbesondere habe ich die thermoelectrischen Kräfte zwischen den Lösungen einer leider beschränkten Anzahl von Chloriden untersucht, über die meines Wissens bis jetzt noch keine ausgedehnteren Messungen vorliegen.

Dieselbe Frage ist bereits Gegenstand mehrerer Abhandlungen, die zum Theil versuchen, ebenfalls Gesetze über das thermoelectrische Verhalten von Flüssigkeiten aufzustellen, zum Theil aber auch in der Verfolgung anderer Themata vorliegendes Problem mehr oder weniger berühren.

Wohl als der erste hat Nobili[1]) in seiner Schrift „Ueber die Natur der electrischen Ströme“ eine Methode angegeben, thermoelectrische Ströme zwischen Flüssigkeiten zu erzielen. Er bedient sich bei seinen Versuchen zweier kleiner massiver Cylinder von noch feuchtem, plastischem Thon, umwickelt die einen Enden derselben mit Baumwolle oder Asbest und zieht das andere freie Ende des einen Cylinders zu einer Spitze aus. Nun bringt er die Enden der Umwickelungen in zwei Bechergläser, die beide entweder mit Kochsalz- oder Salpeterlösung gefüllt sind. Mittelst Platinelectroden, welche wegen der besseren Durchführung des Versuches in zwei anderen, mit den ersteren Bechern durch Heber verbundenen Gläsern sich befinden, stellt er die Ver-

1) Nobili, Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. 53. p. 271 ff. 1828.

bindung mit einem Galvanometer her. Sodann wird die oben erwähnte Spitze des einen Cylinders erhitzt und rasch in das freie Ende des anderen gedrückt; das Galvanometer liefert dann einen Ausschlag, der einen Strom vom heissen zum kalten Theile anzeigt, und der mit zunehmender Abkühlung geringer wird. Es ist jedoch sehr fraglich, ob damit die Existenz thermoelectrischer Ströme zwischen Electrolyten erwiesen ist, ob man nicht vielmehr den auf diese Weise erzeugten Strom als Thermostrom zwischen den durch die Erwärmung in ihrer Structur veränderten porösen Halbleitern zu erklären hat, zumal da aus dem Wortlaute von Nobili's Abhandlung nicht ersichtlich ist, dass die Thoncylinder mit zwei verschiedenen Lösungen durchfeuchtet waren.

Weiter weist Du Bois-Reymond[1]) in einer Arbeit über „Polarisation an der Grenze ungleichartiger Electrolyte" nach, dass die Contactstelle heterogener Flüssigkeiten, welche eine längere Zeit hindurch von einem kräftigen Strome durchflossen wurde, nach der Unterbrechung desselben für kurze Zeit selbst Sitz einer electromotorischen Kraft wird, die allerdings im Vergleich zu der des ursprünglichen Stromes sehr klein erscheint. Er hält die Vermuthung für gerechtfertigt, dass dies eine dem Peltier'schen Phänomene bei Metallen analoge Erscheinung bei Metallsalzlösungen ist, entscheidet sich aber, da er an der Berührungstelle der Flüssigkeiten keine Temperaturverschiedenheiten wahrnehmen konnte, und weil zwischen Flüssigkeiten überhaupt noch keine thermoelectrische Erregung nachgewiesen sei, dafür, dass diese Erscheinung eine neue Art von Polarisation sei, welche mit der electrolytischen Wirkung des Stromes im Zusammenhang stehe. Du Bois-Reymond sieht nämlich die oben angeführten Versuche von Nobili nicht als Beweis an für die Existenz thermoelectrischer Erregung zwischen Electrolyten.

Nach der chronologischen Reihenfolge ihres Erscheinens wäre es an dieser Stelle angezeigt, über die bis jetzt eingehendste und zugleich umfangreichste Abhandlung von H.

1) Du Bois-Reymond, Berl. Monatsber. 1856. p. 395 f.

Wild[1]) „Ueber die thermoelectrischen Ströme und die Spannungsgesetze bei den Electrolyten“ zu referiren, welche genannter Autor auf Grund seiner in Heidelberg und Zürich ausgeführten Untersuchungen im Jahre 1858 veröffentlicht hat. Da diese Arbeit für die Kenntniss des thermoelectrischen Verhaltens von Flüssigkeiten grundlegend geworden ist, so behalte ich mir vor, auf dieselbe weiter unten noch näher einzugehen, und führe deshalb gleich die übrigen einschlägigen Arbeiten in kürze an.

Im Jahre 1866 hat E. Becquerel[2]) in dem „Mémoire sur les pouvoirs thermoélectriques des corps et sur les piles thermoélectriques“ nachgewiesen, dass durch Erwärmung irgend einer Stelle einer und derselben in einen Stromkreis eingeschalteten Flüssigkeit kein Strom entstehe. Dass jedoch zwischen zwei verschiedenen Electrolyten thermoelectrische Kräfte thätig werden, zeigte er mit Hülfe folgenden Apparates:

Drei U-Röhren, deren verticale, nach oben offene Schenkel mit $S_1 S_2$, $S_3 S_4$, $S_5 S_6$ bezeichnet werden sollen, sind durch zwei Querröhrchen zwischen den Schenkeln S_2 und S_3 einerseits, S_4 und S_5 andererseits so verbunden, dass die ganze zusammenhängende Röhre zweimal oben und dreimal unten gekrümmt erscheint. Ueberdies sind die beiden oberen Querverbindungen mit kleinen, verticalen, oben offenen Ansätzen versehen, durch welche die Lösungen in die Röhren gefüllt werden. Die Flüssigkeiten sind nun in der Weise angeordnet, dass sie in einem Schenkel des mittleren U-Rohres nach ihren specifischen Gewichten übereinandergelagert eine deutlich erkennbare Trennungsfläche bilden. In die beiden äusseren Schenkel tauchen Electroden aus Kupfer, Platin oder Kohle ein. Das mittlere U-Rohr und somit die Berührungstelle der Lösungen kann durch ein Flüssigkeitsbad erwärmt werden. Die Messungen erstrecken sich aber nur auf wenige Combinationen und geben das Verhältniss der thermoelectrischen Erregung zum jeweiligen Anfangsstrom

1) H. Wild, Pogg. Ann. **103.** p. 353 ff. 1858.

2) E. Becquerel, Ann. de chim. et de phys. 8. p. 389 ff., hier p. 392 f. 1866.

an, der stets vorhanden war, weil die beiden allerdings gleichartigen Electroden in verschiedenen Flüssigkeiten sich befanden. Auch ist bei Zusammenstellung der Messresultate überhaupt die Grösse der ursprünglich vorhandenen Ströme nicht angegeben, sodass über die wirkliche Stärke der Thermoströme jegliche Anhaltspunkte fehlen. Uebrigens ist auch die Anordnung der Versuche aus dem Grunde eine mangelhafte, als von vornherein ein Strom entstehen musste, der sich durch Polarisation der Electroden beim Stromschluss nothwendig änderte, ohne dass irgendwie Vorkehrungen getroffen waren, diese Stromveränderungen zu beseitigen.

Schultz-Sellack[1]) geht in einem Berichte „Ueber die galvanische Wärmewirkung an der Grenzfläche von Electrolyten" von der durch Wild nachgewiesenen Thatsache aus, dass zwischen Electrolyten thermoelectrische Wirkungen vorhanden sind, und untersucht umgekehrt, ob für derartige Thermoelemente ebenfalls das Peltier'sche Phänomen nachgewiesen werden könne. Mit Zuhülfenahme von entsprechend angebrachten empfindlichen Thermoelementen und eines Differentialluftthermometers findet denn auch Schultz-Sellack eine von der Richtung des durch sein Flüssigkeitselement $CaCl_2 | NH_4Cl$ hindurchgeleiteten Stromes abhängige relative Temperaturänderung beider Berührungsflächen. Die erhaltenen Werthe seien zwar sehr klein und schwankend gewesen, der Sinn der Temperaturänderungen aber ein entschiedener. Er lässt es jedoch unerörtert, ob diese Temperaturänderungen wirklich als Peltier'sche Wärme aufzufassen, oder ob sie dadurch hervorgerufen seien, dass durch die electrolytische Zersetzung neue Verbindungen an der Grenzfläche entstehen, bei deren Bildung verschiedene Wärmemengen gebraucht werden.

Den gleichen Zweck, nämlich den Nachweis der Peltier'schen Erscheinung bei Electrolyten, verfolgt J. L. Hoorweg[2]) in seiner „Chemischen Theorie des galvanischen Stromes". Er benutzte einen dem Wild'schen ganz analogen

1) Schultz-Sellack, Pogg. Ann. **141.** p. 467—69. 1870.
2) J. L. Hoorweg, Wied. Ann. **9.** p. 552 ff., hier p. 573. 1880.

Apparat zu seinen Versuchen, nur mit dem Unterschiede, dass die beiden Glasröhren an den Stellen, wo sich die Electrolyten berühren sollten, bedeutend verengt waren, sodass die Contactfläche höchstens 1 mm Durchmesser hatte. Auf der sehr dünnen Glaswand wurden bei der Contactfläche die beiden Löthstellen eines aus dünnem Kupfer- und Eisendraht bestehenden Thermoelementes angebracht, und sodann die Temperaturänderungen in der Contactfläche der Electrolyten (Kupfervitriollösung und verdünnte Schwefelsäure) indirect durch die Temperaturänderungen beider Löthstellen als Thermostrom an einem sehr empfindlichen Galvanometer gemessen.

Wurde dann durch das Flüssigkeitselement ein starker Strom in abwechselnder Richtung geleitet, so zeigte das Metallthermoelement am Galvanometer deutlich eine Temperaturänderung infolge der Stromwirkung an, so jedoch, dass die umgekehrte Peltier'sche Erscheinung daraus geschlossen werden müsste. Während nämlich im Flüssigkeitselemente der Thermostrom im erwärmten Punkte vom Kupfervitriol zur Schwefelsäure gerichtet ist, bringt ein von $CuSO_4$ auf H_2SO_4 übergehender Strom Erwärmung statt Abkühlung zu Wege, ein Resultat, dass sich auch bei wiederholten Versuchen nicht änderte. Daraus würde weiter folgen, schliesst Hoorweg den diesen Gegenstand näher berührenden Abschnitt, dass die Potentialdifferenz von $CuSO_4$ und H_2SO_4 mit der Temperatur abnimmt.

Ich komme nun zur Besprechung der schon mehrfach erwähnten Wild'schen[1]) Arbeit und werde dabei zugleich auf die Uebelstände derselben aufmerksam machen, deren Beseitigung mir wünschenswerth erschien.

Wild liess nämlich, um einen anfänglich auftretenden Hydrostrom zu vermeiden, die beiden durch besondere Vorbereitung möglichst gleichartig hergestellten Electroden desselben Metalles mit den nämlichen Electrolyten in Berührung treten, und zwar bei Kupferelectroden mit Kupfervitriollösung, bei Zinkelectroden mit Zinkvitriollösung. Der zweite Elec-

1) Wild, Pogg. Ann. **103.** p. 353 ff. 1858.

trolyt wurde sodann vermöge der Construction seines Apparates zwischen die die Electroden enthaltende Lösung gebracht, sodass zwei Contactstellen entstanden, deren electromotorische Kräfte sich bei gleicher Temperatur gegenseitig aufheben mussten, wie unmittelbar z. B. bei der Combination:

$$Cu \mid CuSO_4 - H_2SO_4 - CuSO_4 \mid Cu$$

zu ersehen ist.

Auf Grund dieser Ueberlegung hat nun Wild seinen Apparat folgendermassen eingerichtet:

In dem Boden eines rechteckigen, gefirnissten Holztroges waren nach abwärts zwei Glasröhren von etwa 22 cm Länge und 17 mm Durchmesser mittelst Korkstopfen eingesetzt. Diese Glasröhren wurden unten durch aufgekittete Metallkapseln, welche als Electroden dienten, geschlossen, dann mit einer Salzlösung beiderseits etwa gleich hoch gefüllt und darüber eine specifisch leichtere Flüssigkeit nach der in einer Abhandlung über Diffusion von Simmler und Wild[1]) erwähnten Methode mittelst gestielter Korkscheiben und Stechheber geschichtet. Diese Methode, so vortrefflich sie an und für sich zum getrennten Uebereinanderlagern von Flüssigkeiten sich eignet, wo es eben nicht auf möglichste Raschheit des Verfahrens ankommt, ist doch hier insofern von Nachtheil, als sie eine ziemlich grosse Zeit beansprucht. Denn man kann, wie ich mich durch eigene wiederholt angestellte Versuche zur Genüge überzeugt habe, auch in Höhen bis zu 3 und 4 cm über der zunächst die Trennungsfläche bildenden Korkscheibe mit einer Pipette nur tropfenweise Flüssigkeit auffüllen, wenn die Lösungen nicht von vornherein durcheinander gewirbelt werden sollen, und ferner müssen die gestielten Korkscheibchen, die den Querschnitt der Röhre nicht vollständig ausfüllen dürfen, nur sehr vorsichtig und langsam in die Höhe gezogen werden.

Unter Anwendung der nöthigen Sorgfalt erhielt ich denn auch, wie Wild es angibt, scharf geschiedene, leicht spiegelnde Trennungsflächen; es war jedoch in keinem Falle

1) Simmler u. Wild, Pogg. Ann. **100.** p. 227. 1857.

möglich geworden, eine wenn auch geringe anfängliche Durcheinandermengung gänzlich zu vermeiden, die bei den von mir vorzugsweise angewandten Electrolyten, Kupfervitriollösung und darüber verdünnte Schwefelsäure, an der schwach bläulichen Färbung der letzteren sofort zu erkennen war. Denn einmal bedingt schon die nur langsam zu bewerkstelligende Auffüllung eine Diffusion der Flüssigkeiten, die allerdings nicht so rasch eine grössere Strecke hindurch fortschreitet, zum anderen aber wird hauptsächlich eine Mischung dadurch bedingt, dass an der unteren Fläche der Korkscheibchen stets mehr oder weniger von der Kupfervitriollösung hängen bleibt, die dann beim Herausheben der Korkscheibchen aus der Röhre durch die Schwefelsäure abgespült wird und derselben eine schwach bläuliche Färbung ertheilt.

Um daher wenigstens die Diffusion vor Beginn der Messungen möglichst zu verringern, liess ich mir bei Wiederholung der Versuche Wild's eine Pipette mit zwei Ausflussröhren anfertigen, genau nach den Dimensionen meines nach Wild's Anordnung ausgeführten Apparates, wodurch es mir gelang, in beiden Röhren die obere Flüssigkeit gleichzeitig aufzuschichten und die Füllung in der Hälfte der Zeit zu bewerkstelligen. Auch gebrauchte ich zur möglichsten Verringerung des zweiten Uebelstandes die Vorsicht, die Schwefelsäure nur etwa 3—4 cm hoch auf die Kupfervitriollösung zu schichten und nun die Korkscheibchen herauszuziehen; dann erst wurden die beiden Röhren vollständig mit Schwefelsäure gefüllt. So gelang es mir, den oberen Theil der Schwefelsäure wenigstens für den Anfang vollkommen wasserhell zu erhalten.

Die Erwärmung der einen Contactstelle der Flüssigkeiten wurde von Wild dann dadurch bewerkstelligt, dass durch eine entsprechend geformte und mittelst aufgeschobener Kautschukrohrstücke luftdicht an der Glaswand anschliessende Messingkapsel Wasserdampf geleitet wurde, der die Röhrenwand an der Trennungsfläche der Electrolyten umspülte. Zur Messung der Temperaturen waren durch den Deckel des Holztroges mit Korkstopfen zwei Thermometer bis zu den Contactflächen eingeführt.

Im weiteren Verlauf seiner Arbeit discutirt Wild eine Reihe von Einwänden, die sowohl gegen seine Anordnung des Versuchs, als gegen die Ansicht, dass die so gemessenen Ströme überhaupt nicht thermoelectrischen Ursprungs seien, geltend gemacht werden könnten; zunächst den Einwand, dass die von ihm erhaltenen Thermoströme zum Theil von einer Temperaturverschiedenheit der Electroden herrührten, deren eine sich verhältnissmässig nahe bei der Erwärmungsstelle befindet. Wenn nun auch der als Gegenbeweis angeführte Versuch einen derartigen Einfluss nicht erkennen lässt, so wäre diesem Einwand jedenfalls dadurch am wirksamsten zu begegnen gewesen, dass Wild die Erwärmungsstelle in die Mitte zwischen die beiden Electroden verlegt hätte, was allerdings bei seiner Form des Apparates kaum möglich gewesen wäre. Auch scheint mir darin ein Mangel der Construction zu liegen, dass die Diffusion der Lösungen infolge der Erwärmung der Contactstelle sehr gefördert wird, und dass von der erwärmten Stelle der Glaswand aus, besonders bei höheren Temperaturen, zahlreiche Luftblasen aufsteigen, welche ebenfalls eine raschere Durcheinandermengung der Flüssigkeiten auf einer grösseren Strecke und möglicherweise auch eine Electricitätserregung hervorrufen. Denn wenn auch Wild theoretisch nachweist, dass die Diffusion erst nach längerer Zeit einen Einfluss auf die Stärke des entstehenden Thermostromes ausübt, so lässt sich doch nicht leugnen, dass dieser Einfluss sich hier eher geltend machen wird, als wenn die Erwärmung keine Beschleunigung der Mischung hervorrufen kann.

Eine Entwickelung von Luftblasen infolge dauernder und intensiver Erwärmung ist nun allerdings nicht zu umgehen, denn wenn man auch das zur Auflösung der Salze zu benutzende destillirte Wasser vorher von neuem tüchtig auskocht und dadurch alle Luft aus demselben austreibt, so wird man doch nicht verhindern können, dass die Lösung beim Erkalten wieder Luft absorbirt, und folglich bei neuerlicher Erwärmung abermals Luftblasen entstehen. Man kann also nur insofern eine Abhülfe schaffen, als man den Weg, den diese Luftblasen in der Flüssigkeit zurücklegen können,

auf ein Minimum reducirt, d. h. indem man die Berührungs- und Erwärmungsstelle beider Flüssigkeiten an den relativ höchsten Punkt des ganzen Apparates verlegt und gleichzeitig verhindert, dass die Luftblasen nicht aus der einen in die andere Lösung übergehen und eine Beschleunigung der Diffusion verursachen können.

Beachtenswerth scheint mir in dieser Hinsicht eine von Bouty[1]) gemachte Bemerkung, dass nämlich die Bewegung einer sich erwärmenden und abkühlenden Flüssigkeit von vorübergehender Electricitätserregung begleitet ist, die sich zuweilen als sehr beträchtlich herausstellt, und die in allen von Bouty beobachteten Fällen den thermoelectrischen Kräften entgegenwirkt und dieselben zum Theil nicht erkennen lässt. Er empfiehlt deshalb als Vorsichtsmaassregeln bei derartigen Versuchen, die Temperatur nicht über 50 bis 60° zu erhöhen und das zu den Lösungen zu verwendende Wasser vorher durch Auskochen möglichst luftfrei zu machen.

Diesbezügliche von mir wiederholt angestellte Versuche haben mir ein ähnliches Resultat geliefert, das allerdings wegen der Kleinheit der dabei erhaltenen Ablesungen in Zweifel gezogen werden könnte. Ich habe nämlich den einen längeren Schenkel eines etwa 17 mm weiten U-Rohres nahe an der Biegung auf eine Strecke von etwa 5 cm horizontal abgebogen, sodass das Rohr die Gestalt ⌐¬ erhielt. Der gerade Schenkel war ungefähr 20 cm lang. Dieses Rohr füllte ich mit Kupfervitriollösung und verschloss dasselbe an beiden Enden mit Korkstopfen, durch welche die nach einer weiter unten näher zu beschreibenden Methode möglichst gleichartig gemachten Kupferelectroden gesteckt waren. Um ein Heraustreiben der Stopfen infolge der Ausdehnung der Flüssigkeit durch die Erwärmung zu vermeiden, führte ich durch den einen Stopfen noch ein dünnes Steigrohr, das parallel zu den Schenkeln des U-Rohres abgebogen war. Das U-Rohr wurde nun mit der Biegung nach oben vertical befestigt und die Electroden unter Zwischenschaltung eines Commutators behufs Controlirung der Nullstellung des Mul-

1) Bouty, Compt. rend. 90. p. 917. 1880.

tiplicators mit einem sehr empfindlichen Meyerstein'schen Spiegelgalvanometer verbunden. Es ergab sich ein anfänglicher Hydrostrom, welcher von einer noch vorhandenen geringen Ungleichheit der Electroden herrührte, und der am Galvanometer aus einer Reihe von Ablesungen im Mittel einen Ausschlag von 0,57 Doppelmillimetern der Scala ergab. Es wurde sodann an der horizontal abgebogenen Stelle mittelst eines Gasbrenners vorsichtig erwärmt. Anfangs war keine Aenderung der Einstellung zu bemerken; erst als infolge der zunehmenden Erwärmung eine lebhafte Strömung der Flüssigkeit eingetreten war, und zahlreiche Luftblasen aufzusteigen begannen, erhöhte sich die Einstellung des Galvanometers auf 0,60 und 0,625 Doppelmillimeter, eine allerdings nicht sehr bedeutende Aenderung, die mir aber doch nicht ganz durch äussere Einflüsse hervorgerufen zu sein schien, da sich die Einstellung des Galvanometers auf den Nullpunkt constant zeigte, und eine öftere Wiederholung des Versuchs ein ähnliches Resultat ergab.

Die Messung der thermoelectromotorischen Kräfte führte endlich Wild mittelst einer Compensationsmethode aus, d. h. es wurde dem Flüssigkeitsthermoelement eine variable Anzahl von Kupfer-Neusilber-Elementen entgegen geschaltet, und bei beiden Elementen die Temperaturdifferenz der Contactstellen, bei der Metallthermokette auch die Anzahl der Elemente so lange regulirt, bis ein in den Stromkreis beider eingeschalteter Multiplicator keinen, resp. den dem anfänglichen Hydrostrom entsprechenden Ausschlag zeigte.

Um nun einerseits die bereits angeführten Uebelstände der früheren Anordnungen thunlichst zu vermeiden, und andererseits den an einen derartigen Apparat zu stellenden Anforderungen zu genügen, habe ich folgende Einrichtung am zweckmässigsten gefunden.

Mein Apparat (cf. Fig. 1) bestand der Hauptsache nach aus zwei getrennten Glasröhren A und B, deren Stücke A_0 und B_0 von je 8 cm Länge und 17 mm Durchmesser mit ihren einen Enden ineinander geschliffen waren. Zu diesem Zwecke war das Rohrstück A_0 in der Nähe der Oeffnung a_1

etwas erweitert, das andere B_0 auf der entsprechenden Seite bei b_1 bis zu einem Durchmesser von 10 mm verengt und an dieser Stelle gleichzeitig mit einem schwach aufgebogenen Rande versehen. Ineinander gesteckt betrug die Länge beider Rohrstücke A_0 und B_0 15,5 cm. Denkt man sich dieselben horizontal gehalten, so gingen 1,5 cm von ihren Enden entfernt, dünnere Glasröhren von 7 mm Durchmesser in einer Länge von 6 cm vertical abwärts, bogen hierauf rechtwinklig ab und liefen beide horizontal bis zu einer Länge von 21 cm rückwärts. Hieran schloss sich noch je ein in einer Verticalebene zu denkendes U-Rohr, dessen Biegung nach oben sah und dessen 5 cm lange Schenkel etwa 5 cm voneinander abstanden. Die ganze Länge des 7 mm weiten Rohrtheiles betrug daher ungefähr 41 cm. Die beiden Enden a_3 und b_3 der U-Röhren tauchten in kleine Bechergläser N_1 und N_2, welche beide die gleiche Salzlösung enthielten und in einem Blechtrog mit Wasser von Zimmertemperatur standen. Eben diese Salzlösung erfüllte auch das Rohr A. In das Rohr B wurde die zweite der zur Anwendung kommenden Lösungen gefüllt und die beiden schwach aufgekrempten Enden b_1 und b_3 des Rohres B mit feinstem Pergamentpapier zugebunden, sodass die Lösung im Rohr B durch zwei Pergamentmembrane völlig abgeschlossen war.

Ueber die ineinander geschliffenen Rohrstücke A_0 und B_0 konnte ferner ein oben offener, an zwei Grenzflächen mit je einem Tubulus versehener Blechwürfel von ca. 7,5 cm Kante geschoben werden, der, mit Wasser gefüllt, zur Erwärmung für die Contactstelle der in den Röhren eingeschlossenen Electrolyten diente. Zum Zwecke der dichten und soliden Befestigung dieses Wärmgefässes war in jeden Tubulus ein Korkstopfen mit einer gerade so weiten Bohrung eingesetzt, dass die Stopfen und infolge dessen auch der Blechwürfel nur schwer auf den ineinander geschliffenen Glasröhren verschoben werden konnten. Da aber die Korke durch das Erwärmen des Wassers bald schlecht und undicht wurden, so zog ich auf jeden Tubulus ein ungefähr 3 cm langes Stück eines starken Kautschukschlauches, welcher, bis die Röhren ineinander gesteckt waren, zur Hälfte um-

gestülpt wurde, und der sich, wieder aufgekrempt, dicht an die Glaswände anlegte und jedes Auslaufen des Wasserbades verhinderte. Die Art und Weise der Befestigung dieses Wärmgefässes wird am besten aus der perspectivischen Abbildung des vollständig zusammengestellten Apparates (Fig. 2) ersichtlich sein.

Die Füllung der Röhren erforderte einige Uebung, weil dabei keinerlei Luftblasen in denselben zurückbleiben durften. Das Rohr A wurde stets zuerst gefüllt, und zwar mittelst eines Trichters durch die Oeffnung a_1, nachdem die Oeffnung a_2 schon von vornherein mittelst eines dicht schliessenden Korkes, durch welchen ein Thermometer gesteckt wurde, und die Oeffnung a_3 ebenfalls durch einen kleinen Korkstopfen geschlossen war. Man hielt zu diesem Zwecke das Rohrstück $a_1 a_2$, das bereits in dem Wärmgefäss steckte, vertical mit Oeffnung a_1 nach oben und konnte nun durch einiges Wenden und Neigen das Rohr A rasch mit Flüssigkeit vollständig füllen. Dasselbe wurde dann für kurze Zeit bei Seite gestellt um die Füllung des Rohres B vorzunehmen, dessen Enden ich in der Regel schon längere Zeit vorher mit Pergamentpapier geschlossen hatte. Hier wurde bei b_2 eingegossen, indem man den Rohrtheil B_0 vertical hielt und bei b_1 den Daumen auf die Membran drückte. Durch einiges Neigen und Drehen gelang es auch jetzt, in kürzester Zeit das Rohr vollständig zu füllen, ohne dass Luftblasen im Rohre zurückblieben. Die Oeffnung b_2 wurde in gleicher Weise wie bei Rohr A durch einen auf ein zweites Thermometer gesteckten Kork vorsichtig geschlossen, um die Membran am Ende b_3 nicht zu zersprengen.

Nach vollendeter Füllung beider Röhren wurde das Rohr B, wobei ich B_0 mit b_1 nach unten vertical hielt, mit der rechten Hand durch den noch offenen Tubulus des Blechwürfels geführt und sanft in das mit der linken Hand gehaltene Rohr A eingedreht, bei welchem A_0 ebenfalls vertical, aber a_1 oben war. Schliesslich wurden die so zusammengesteckten Rohrtheile A_0 und B_0 aus der verticalen in die horizontale Lage gebracht, der die Contactstelle $a_1 b_1$ umgebende Wärmekasten auf ein passendes Stativ gesetzt und

damit gleichzeitig die Enden a_3 und b_3 der Rohre A und B in die gefüllten Näpfe N_1 und N_2 eingetaucht. Letztere befanden sich in einem Blechtrog mit Wasser von Zimmertemperatur. Der Stopfen, mit dem a_3 provisorisch verschlossen war, wurde sodann mittelst eines sorgfältig gereinigten starken Kupferhakens entfernt, und dadurch die Communication der beiden Näpfe durch die Rohre A und B hergestellt.

Dieser soeben beschriebenen Manipulation der Füllung des Apparates ging jedesmal die Präparation der Electroden voraus. Zu denselben benutzte ich einen etwa 1,5 mm dicken, chemisch reinen Kupferdraht, dessen in die Flüssigkeit tauchende Enden abgerundet wurden. Um die Electroden möglichst gleichartig zu erhalten, wurden sie zunächst mit feinem Smirgelpapier ganz blank gerieben, sodann abwechselnd mehrmals in Alkohol und destillirtem Wasser gewaschen und mit Filtrirpapier getrocknet. Dabei war die Vorsicht zu gebrauchen, das Abtrocknen mit Filtrirpapier nach der letztmaligen Abspülung mit destillirtem Wasser unter Vermeidung jeglichen Druckes und jeder Reibung vorzunehmen. Denn ich hatte bemerkt, dass die Electroden, wenn sie bei der letztmaligen Reinigung nur ganz wenig gerieben worden waren, meist eine Electricitätserregung hervorriefen, die allerdings immer rasch abnahm, aber den eigentlichen Versuch doch verzögerte, eine Electricitätserregung, welche jedenfalls von einer durch das Abreiben entstandenen ungleichen Erwärmung der Electroden herrührte. Wurden aber die den Electroden nach der Abspülung noch anhaftenden Wassertropfen nur ganz leicht abgetupft, so zeigte sich meistens entweder gar keine oder doch nur eine ganz minimale und dann constante Potentialdifferenz, die nur von Verschiedenheiten der Oberfläche, nicht aber von einem ungleichen Wärmezustand derselben herrühren konnte, und die dann jedesmal entsprechend in Abrechnung gebracht wurde.

Auch wurden die Electroden sofort nach dem Abtrocknen in obengenannte, mit dem eben zur Verwendung kommenden Electrolyten gefüllte Näpfe gestellt und mit dem als Messinstrument verwendeten Electrometer durch entsprechend

geformte, an Kautschukstäben befestigte messingene Electrodenhalter verbunden. Darauf wurde ein U-förmiges Heberrohr mit capillaren Enden mit dem nämlichen Electrolyten gefüllt und durch dasselbe die beiden Bechergläser in Verbindung gesetzt. Es folgte sofort am Electrometer die Prüfung der Electroden auf ihre Gleichartigkeit, und erst wenn dieselben keine oder eine nur noch geringe constante Potentialdifferenz erkennen liessen, wurde mit der Füllung der Röhren, wie ich sie oben beschrieben, begonnen. Das Heberrohr wurde dann erst entfernt, wenn die Füllung beendet, und alles Uebrige zum Beginn der Messungen bereit war.

Nach dieser Beschreibung möchte es den Anschein haben, als ob die Füllung meines Apparates viel mehr Zeit in Anspruch genommen hätte, als die Instandsetzung eines nach Wild's Vorschlag gefertigten Thermoelementes. Aber die Füllung ist in der That rascher gemacht, als beschrieben, hauptsächlich spart man viel Zeit dadurch, dass jede Lösung völlig getrennt eingefüllt wird, sonach keine schädliche Durcheinandermengung der Flüssigkeiten vor dem Messversuche zu befürchten steht, und man also auch in dieser Hinsicht keine besondere zeitraubende Vorsicht zu gebrauchen hat. Auch ist meine Präparirung der Electroden eine bedeutend raschere, als die Wild'sche, weil dieselben nicht mit dem Apparate fest verbunden werden müssen, um gleichzeitig einen dichten Verschluss herzustellen, sondern einfach in die Electrolyten eingetaucht werden. Nach einiger Uebung war für die ganze Füllung des Apparates mit den Electrolyten nicht einmal eine Minute nöthig, und obwohl stets noch einmal das Verhalten der Electroden und der Anfangszustand geprüft wurde, konnten die Messungen doch spätestens zwei Minuten nach Beginn der Füllung ihren Anfang nehmen.

Meine Art der Anordnung lässt erkennen, dass bei Erwärmung der Contactstelle überhaupt jede Strömung in den Electrolyten vermieden ist, sogar zwischen den wärmeren und kälteren Theilen ein und derselben Flüssigkeit, weil einmal die in Frage kommenden Theile des Apparates hori-

zontal liegen und dann, weil dieselben die relativ höchste Stelle der ganzen Anordnung ausmachen. Gleichzeitig ist durch diesen letzteren Umstand bei stärkerer Erwärmung jegliche allenfalls denkbare Electricitätserregung durch das Aufsteigen von Luftblasen gänzlich vermieden, denn dieselben durchlaufen hier höchstens den Durchmesser des Glasrohres in der Nähe der Contactstelle und sammeln sich in den höchsten Punkten des Rohres an. Ferner kommen sie nicht mit kälteren Flüssigkeitstheilchen in Berührung, was ich weiter oben als Grund einer möglicherweise störenden Electricitätserregung aufgeführt habe, sondern sie bleiben auf ihrem kurzen Wege stets in Flüssigkeit derselben Temperatur. Da ferner noch die zu erwärmende Contactstelle beider Electrolyten in der Mitte der ganzen Flüssigkeitslinie, also beiderseits gleichweit von den Electroden entfernt ist, so glaube ich dadurch auch den vielleicht gerechtfertigten Einwand gegen die Wild'sche Anordnung, dass nämlich die der Contactstelle nähere Electrode infolge der Erwärmung eine höhere Temperatur annehmen könne als die andere, nach Möglichkeit umgangen zu haben.

Weiter sehe ich als Vorzug meiner Anordnung an, dass die Temperatur der erwärmten Contactstelle als Mittel zweier Thermometerangaben gefunden wird, was in dem vorliegenden Falle, wo die Temperatur im Inneren des Rohres nicht durch Umrühren überall gleichmässig erzielt werden kann, jedenfalls dazu beiträgt, eine genauere Temperaturbestimmung der Contactstelle auszuführen, als wenn man an diesem Orte blos mit einem Thermometer misst.

Wenn sonach mein Apparat auch anscheinend complicirter ist, als der von Wild angegebene, so habe ich mich doch im Verlaufe meiner Untersuchungen überzeugt, dass er ein viel rascheres Arbeiten gestattet, und dass er vor allem eine schon lange vor dem Messversuche beginnende Diffusion der Electrolyten vermeidet. Ich hatte mir nämlich, wie bereits oben erwähnt, zum Zwecke der Vergleichung einen Wild'schen Apparat angefertigt, nur mit dem Unterschiede, dass der Holztrog durch zwei etwa 4,5 cm weite und 6 cm hohe Glasröhren ersetzt war, die durch ein weites

U-Rohr miteinander communicirten. Im weiteren Verlaufe hielt ich es für zweckmässiger, den Wild'schen Apparat noch etwas anders anzuordnen, weil sowohl das Einsetzen des Communicationsrohres der oberen Gefässe oft Schwierigkeiten verursachte, und weil auch andererseits deren aus dicken Korkscheiben gebildete Böden, obwohl sie mit Stearin ausgegossen waren, mit der Zeit undicht wurden. Ich liess mir daher später an zwei gleichlangen Glasröhren nahe an ihren oberen Oeffnungen ein engeres Verbindungsrohr anschmelzen, sodass der Apparat nebenstehende sehr einfache Form erhielt.

Zur Uebereinanderschichtung der Electrolyten brauchte ich aber stets so viel Zeit, dass ich mich veranlasst sah, anstatt ein Verticalrohr nach dem anderen zu füllen, mittelst einer eigens zu diesem Zwecke angefertigten Pipette mit zwei Ausflussröhren die gleichzeitige Füllung beider Röhren zu bewerkstelligen. Trotzdem waren zur vollständigen Vorbereitung des Versuches 20 — 30 Minuten nöthig, während ich dies in höchstens zehn Minuten bei meiner Anordnung erreichte.

Um zu zeigen, dass meine mit einem solchen Wild'schen Apparate gemessenen electromotorischen Kräfte mit den nach meiner Methode erzielten genügend übereinstimmen, führe ich an dieser Stelle ein paar Versuchsreihen an, die ich unter jedesmaliger Anwendung derselben Electrolyten gewonnen habe. Es bezeichnet in den Tabellen t die Temperatur der kalten, T die der erwärmten Contactstelle der Electrolyten; die electromotorische Kraft E ist in Volt $= 10^8\,[\mathrm{cm}^{3/2}\,\mathrm{g}^{1/2}\,\mathrm{sec}^{-2}]$ angegeben. Eine allenfalls vorhandene anfängliche Potentialdifferenz ist jedesmal entsprechend in Abzug gebracht.

Tabelle I.

$CuSO_4$	Na_2SO_4
spec. Gew. 1,166 bei 16,3°.	spec. Gew. 1,0778 bei 16,3°.

$CuSO_4$ ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von Na_2SO_4 zu $CuSO_4$.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a) Wild'scher Apparat	17,48	30,74	13,26	0,00265	Anfangs-Potentialdiff. 0,00022
		38,14	20,66	0,00348	
		45,26	27,78	0,00447	
		55,88	38,40	0,00503	
b) Eigener Apparat	14,42	23,35	8,93	0,00210	Anfangs-Potentialdiff. 0,00050
		34,28	19,86	0,00347	
		42,71	28,29	0,00446	
		53,28	38,86	0,00495	

Tabelle II.

$CuSO_4$	H_2SO_4
spec. Gew. 1,112 bei 18,6°.	spec. Gew. 1,046 bei 17,0°.

H_2SO_4 ist positiver Pol; der Strom geht an der erwärmten Contactstelle von $CuSO_4$ zu H_2SO_4).

(Uebereinstimmend mit Wild.)

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a) Wild'scher Apparat	16,20	26,07	9,87	0,00258	Anfangs-Potentialdiff. 0,00108
		30,21	14,01	0,00573	
		37,99	21,79	0,01004	
		49,87	33,67	0,01128	
b) Eigener Apparat	16,20	25,93	9,73	0,00280	Anfangs-Potentialdiff. 0,00038
		28,84	12,64	0,00582	
		38,55	22,35	0,00961	
		50,08	33,88	0,01112	

Anschliessend an die Tabelle II möchte ich noch Folgendes bemerken: Wild selbst gibt in seiner Abhandlung den Werth der electromotorischen Kraft einer Thermokette $CuSO_4 | H_2SO_4$ für die Temperaturdifferenz 100° zu 0,02670 Daniell an[1]), und zwar hat die dabei angewandte Kupfervitriollösung das specifische Gewicht 1,10, die Schwefelsäure das specifische Gewicht 1,05, Concentrationen, die von den bei meinen Versuchen angewandten nicht sehr verschieden sind. Nun hat Wild die electromotorische Kraft seines Daniellelementes zu:

$1096 . 10^8 [mm^{3/2} mg^{1/2} sec^{-2}] = 1{,}096 . 10^8 [cm^{3/2} g^{1/2} sec^{-2}]$

gefunden, es wäre also in absolutem Maasse die des Flüssig-

1) cf. Wild's Abhandl. l. c. p. 410, resp. p. 395.

keitselements $0{,}02926 . 10^8 [cm^3 \cdot g^{1/2} \cdot sec^{-2}]$, was für eine Temperaturdifferenz von 33,3° C. eine electromotorische Kraft von $0{,}00975 . 10^8 . [cm^3 \cdot g^{1/2} \cdot sec^{-2}] = 0{,}00975$ Volt ausmachen würde, wenn, wie Wild annimmt, die electromotorische Kraft proportional der Temperatur wächst. Unter Berücksichtigung, dass die Proportionalität nur sehr annähernd gilt, dass ferner die Concentrationen der Electrolyten und die Messmethoden in den in Frage stehenden Fällen nicht genau die gleichen sind, und dass es überhaupt bei diesen subtilen Versuchen, bei denen geringe Verschiedenheiten in der beiderseitigen Anlage schon zu beträchtlich auseinandergehenden Werthen führen können, nie möglich sein wird, zwei Messungen unter ganz genau gleichen Verhältnissen auszuführen, darf man wohl die Uebereinstimmung der Wild'schen Angaben mit meinen Messungen für genügend erachten.

Tabelle III.

NaCl	$(NH_4)Cl$
spec. Gew. 1,195 bei 22°.	spec. Gew. 1,062 bei 21,4°.

NaCl ist positiver Pol, der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von $(NH_4)Cl$ zu NaCl.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a) Wild'scher Apparat	21,44	33,19	11,75	0,00106	Anfangs-Potentialdiff. 0,00283
		42,80	21,36	0,00197	
		52,13	30,69	0,00279	
		63,12	41,68	0,00345	
b) Eigener Apparat	22,15	33,83	11,68	0,00124	Anfangs-Potentialdiff. 0,00271
		42,92	20,77	0,00192	
		53,40	31,25	0,00271	
		62,48	40,33	0,00322	

Um die Vergleichung dieser Tabellen zu erleichtern, habe ich die gefundenen Werthe der thermoelectromotorischen Kräfte als Ordinaten, die Temperaturdifferenzen als Abscissen in ein rechtwinkliges Coordinatensystem eingetragen und durch Verbindung der so ermittelten Punkte zwei Systeme von Curven (cf. Fig. 3) erhalten, welche für die Messung mit dem Wild'schen Apparate ausgezogen, bei Messung nach meiner Methode gestrichelt ge-

zeichnet sind. Gleichzeitig habe ich als Anfangspotentialdifferenz bei 0° Temperaturunterschied stets $E = 0$ gewählt, da eine andere anfängliche electromotorische Kraft blos eine Parallelverschiebung der betreffenden Curve zur Folge haben und die Unterschiede der beiden Curvensysteme nicht so leicht erkenntlich machen würde. Man ersieht, dass für jede Combination beide Curven in ihrer allgemeinen Form sehr gut übereinstimmen, dass jedoch die bei geringeren Temperaturdifferenzen mit meinem Apparat erhaltenen Werthe überall etwas grösser sind, als die entsprechenden mit dem Wild'schen Apparat gemessenen electromotorischen Kräfte, während letztere bei zunehmender Erwärmung umgekehrt die correspondirenden, mit meiner Anordnung gefundenen Werthe übersteigen.

Der Grund dieser Verschiedenheiten mag vielleicht in dem differenten Vorgang der Diffusion an der erwärmten Contactstelle zu finden sein. Denn bei der Wild'schen Anordnung denke ich mir die Diffusion vom Beginn der Uebereinanderschichtung der Flüssigkeiten anfangend, zunächst, ehe noch Erwärmung stattfindet, langsam und allmählich vor sich gehend, da immer eine gewisse Zeit nöthig sein wird, bis die Theilchen des einen Electrolyten eine wenn auch dünne Schicht des anderen durchlaufen haben. Eine Electricitätserregung wird dabei kaum stattfinden, weil die beiderseitigen Temperaturen dieselben sind; auch sind bis jetzt meines Wissens durch einfache Diffusion hervorgerufene electromotorische Kräfte noch nicht nachgewiesen worden. Mit Beginn der Erwärmung aber tritt die Diffusion in ein anderes Stadium ein; denn während bisher die gegenseitige Molecularattraction allein thätig war, werden jetzt die Flüssigkeiten durch eine infolge der Erwärmung hervorgerufene mechanische Ursache durcheinander getrieben. Wenn nun auch eine durch energische Diffusion differenter und verschieden warmer Flüssigkeitstheilchen entstehende Electricitätserregung bis jetzt ebenfalls noch nicht beobachtet worden ist, so scheint mir dieselbe doch nicht ausgeschlossen. Denn den experimentellen Gegenbeweis Wild's, dadurch geführt, dass er die Beschleunigung der Diffusion mechanisch

mittelst eines Rührers bewerkstelligte, dabei aber keine Spur eines Stromes bemerken konnte, halte ich durchaus nicht für stichhaltig, da vor allem bei diesem Versuch das meiner Ansicht nach sehr wichtige Moment der Diffusion von wärmeren zu kälteren Flüssigkeitstheilchen verschiedener Natur nicht berücksichtigt ist. Wenn man nun ferner in Erwägung zieht, dass bei der Art der so erzeugten electrischen Erregung das sonstige thermoelectrische Verhalten der Flüssigkeiten massgebend sein wird, da ein warmes Flüssigkeitstheilchen A mit einem kalten B in Berührung gleichsam ein neues Thermoelement derselben Gattung bildet, so erkennt man, dass die electrische Erregung A/B von derselben Art sein muss, wie die des Flüssigkeitsthermoelements, d. h. die Potentialdifferenz des Elements wird infolge der durch die Erwärmung beschleunigten Diffusion sich grösser ergeben, als wenn eine solche Diffusion von warmer zu kalter Flüssigkeit vermieden ist.

Dass nach längerer Zeit die eigentliche Potentialdifferenz durch diesen Umstand nicht mehr erhöht wird, ergibt sich nach dieser Erklärung auch unmittelbar; denn nach länger dauernder Erwärmung wird allmählich in der Flüssigkeit oberhalb der erwärmten Contactstelle ein stationärer Wärmezustand eintreten, und die in Berührung kommenden Partikel der verschiedenen Flüssigkeiten werden weniger und weniger in Bezug auf ihre Temperatur verschieden sein, und infolge dessen kommt auch die Ursache der oben erwähnten vergrössernden thermoelectromotorischen Kräfte mehr und mehr in Wegfall, und die electromotorische Kraft wird kleiner gefunden, als im Anfang.

Bei meiner Anordnung dagegen kann vor Beginn des Messversuchs noch gar keine Diffusion eintreten, da die Flüssigkeiten getrennt in die Röhren gefüllt werden. Sobald aber die Röhren zusammengesteckt sind, beginnt die Diffusion, und zwar unter Wirkung der Membran, indem dieselbe von jedem der Electrolyten soviel aufnehmen wird, als ihre Natur eben bedingt, und von da aus geht die Diffusion der Lösungen erst in der gewöhnlichen Weise vor sich. Diese anfängliche Verdichtung der gelösten Salze innerhalb der

Membran scheint einen gewissen Einfluss auf das thermoelectrische Verhalten auszuüben, solange sich nicht ein stationärer Austausch zwischen den in der Membran enthaltenen Salzmengen und der angrenzenden Flüssigkeit gebildet hat. Die Berührung der verschiedenen Salzmolecüle innerhalb der Membran ist aber jedenfalls eine innigere, als wenn die Flüssigkeiten unmittelbar aneinander grenzen, und das scheint mir der Grund zu sein, warum bei Erwärmung die electromotorische Kraft hier anfänglich höher gefunden wird. Dass an und für sich die von mir angewandten Membranen keinen merklichen Einfluss ausüben, so lange nicht erwärmt wird, hat schon Kittler[1]) gefunden, der seiner Zeit das gleiche Pergamentpapier zu seinen ebenfalls im Laboratorium der technischen Hochschule ausgeführten Arbeiten über „Spannungsdifferenzen zwischen sich berührenden Flüssigkeiten“ und über „Spannungsdifferenzen zwischen einem Metall und Flüssigkeiten verschiedener Concentration“ benutzt hat. Den von mir oben angeführten Grund fand ich auch in der That in mehreren Fällen bestätigt, als ich mit meinem Apparate Versuche anstellte, wobei ich die Anwendung der Membran umging. Ich verschloss nämlich die beiden Enden des oben bei Beschreibung meines Apparates erwähnten Rohres *B* anstatt durch Pergamentpapier durch kleine Korke, durch welche enge Glasröhrchen von etwa 1 cm Länge und 1 mm Durchmesser im Lichten gesteckt waren. Auf diese Weise berührten sich die beiden Electrolyten direct, sodass hier keinerlei schädliche secundäre Einwirkung vorhanden sein konnte.

Es mögen an dieser Stelle ein paar Versuchsreihen folgen, die einerseits mit dieser Anordnung, andererseits mit Benutzung von Membranen zum Abschlusse des einen Electrolyten erzielt wurden.

---

1) Kittler, Ber. der k. bair Acad. d. Wiss. Math.-phys. Cl. 1881. p. 113 ff. u. 1882. p. 4.

Tabelle IV.

$CuSO_4$	$ZnSO_4$
spec. Gew. 1,1215 bei 15,2°.	spec. Gew. 1,0984 bei 18,0°.

$CuSO_4$ ist positiver Pol, der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von $ZnSO_4$ zu $CuSO_4$.

(Uebereinstimmend mit Wild.)

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a) Apparat mit Capillarröhren	15,57	27,60	12,03	0,00276	Anfangs-Potentialdiff. 0
		36,11	20,54	0,00415	
		44,35	28,78	0,00506	
		53,60	38,03	0,00622	
b) Apparat mit Membran	13,25	26,67	13,42	0,00312	Anfangs-Potentialdiff. 0
		37,12	23,87	0,00480	
		45,44	32,19	0,00564	
		52,30	39,05	0,00637	

Tabelle V.

$CuSO_4$	Na_2SO_4
spec. Gew. 1,098 bei 18,8°.	spec. Gew. 1,0662 bei 20,8°.

$CuSO_4$ ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von Na_2SO_4 zu $CuSO_4$.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a) Apparat mit Capillarröhren	17,87	28,95	10,18	0,00224	Anfangs-Potentialdiff. 0
		36,56	18,69	0,00388	
		49,45	31,58	0,00431	
		60,10	42,23	0,00485	
b) Apparat mit Membran	16,62	27,42	10,80	0,00231	Anfangs-Potentialdiff. 0
		39,04	22,42	0,00390	
		49,90	33,28	0,00445	
		60,00	43,38	0,00480	

Die Vergleichung der durch diese Tabellen gelieferten Resultate möge wieder durch Zeichnung von zwei Curvensystemen (ausgezogen für den Apparat ohne Membran, gestrichelt für die Anordnung mit Scheidewand, siehe Fig. 4) erleichtert werden. Es zeigt sich aus obigen Tabellen und auf Grund anderer, an dieser Stelle nicht angeführter Versuche, dass die Curven alle einen ganz analogen Verlauf

haben und einander sehr nahe liegen. Da jedoch bei einigen Combinationen die anfänglichen Werthe der bei Anwendung von Capillarröhren gemessenen electromotorischen Kräfte in der That etwas kleiner sind, als die bei Benutzung von Membranen erhaltenen, bei anderen sich dies nicht entschieden bemerkbar macht, so bleibt es noch fraglich, ob obige Erklärung dem wahren Sachverhalt entspricht. Dass ich im weiteren Verlaufe meiner Messungen dennoch die Membrane beibehalten habe, hat darin seinen Grund, dass einmal die Füllung der Röhren bei dieser Anordnung rascher vonstatten ging, und dass es ferner oft vorkam, dass beim Zusammenstecken der Röhren ein grösserer Theil der einen Lösung durch das an der Contactstelle befindliche Capillarröhrchen in die andere Lösung übertrat, weshalb oft überhaupt keine Messung gemacht werden konnte.

Messmethode.

Zur Messung der thermoelectromotorischen Kräfte zwischen den Electrolyten benutzte ich zunächst die v. Beetz'sche[1]) Compensationsmethode, indem ich als compensirendes Element anfangs ein Wismuth-Antimon-Element, dessen Potentialdifferenz ich bei geringen Temperaturunterschieden der Löthstellen aus einer Reihe von Versuchen zu 0,000 106 Volt für 1^0 Temperaturdifferenz gefunden hatte, im weiteren Verlauf ein gewöhnliches Daniellelement verwendete, dessen electromotorische Kraft im Mittel 1,12 Volt betrug. Es war jedoch dabei im allgemeinen nicht möglich, bei Schluss des Stromes in beiden Elementen sofort eine derartige Einstellung des Schlittens auf dem Compensatordraht zu erhalten, dass das Galvanometer in der Ruhelage blieb. Da es stets einiger, wenn auch nur momentaner Stromschlüsse bedurfte, um diejenige Stellung des Schlittens zu erhalten, bei welcher das Galvanometer keinen Ausschlag mehr zeigte, so musste ein wenn auch geringer Strom des Maasselementes das zu compensirende durchfliessen. Dadurch wird aber jedenfalls

1) v. Beetz, Pogg. Ann. **142.** p. 573. 1871 u. Wied. Ann. **3.** p. 1. 1878.

eine Polarisation der Electroden und vielleicht auch eine electrolytische Wirkung erzielt, die bei den ohnehin kleinen electromotorischen Kräften zu beträchtlichen Fehlern Veranlassung geben können. In der That musste ich auch die meisten Versuchsreihen verwerfen, bei welchen sich infolge öfteren Probirens beim Aufsuchen der Nullstellung am Messdraht ganz beträchtliche Unregelmässigkeiten im Werthe der electromotorischen Kräfte ergaben, die meiner Ansicht nach nur von secundären, durch Polarisation der Electroden hervorgerufenen electromotorischen Kräften herrühren konnten. Denn bei anderen, allerdings wenigen Messungen ergaben sich, wenn die Einstellung auf dem Messdraht sofort oder wenigstens beim zweiten Stromschlusse gefunden wurde, unter sonst genau gleichen Verhältnissen ganz brauchbare und regelmässige Werthe der electromotorischen Kräfte.

Eine weitere Fehlerquelle bei Anwendung der Compensationsmethode ist bedingt durch die Veränderungen der electromotorischen Kraft des Daniell'schen Maasselementes während der Dauer eines Versuches, welche bei der Kleinheit der zu messenden Kräfte ebenfalls eine beträchtliche Aenderung des wahren Werthes zur Folge haben können, und ferner in dem nie völlig gleichmässig zu erhaltenden Contact beim Stromschluss. Obwohl dieser nur momentan mittelst einer Quecksilberwippe hergestellt wurde, nachdem der Schlitten auf dem Messdrahte eingestellt war, so zeigte das Galvanometer doch oft bei dem einen Stromschluss Ruhelage, während ein anderer unmittelbar darauf folgender Stromschluss einen Ausschlag erzeugte. Bei Anwendung eines Du Bois-Reymond'schen Stromschlüssels ergaben sich oft noch grössere Verschiedenheiten.

In Erwägung aller dieser Thatsachen kam ich zu dem Entschlusse, die Methode der Compensation zur Messung dieser geringen thermoelectromotorischen Kräfte trotz ihrer grossen Empfindlichkeit aufzugeben, da sie die Ursache einer Reihe von Fehlern ist, die sich nicht bei jedem einzelnen Versuche genau angeben und controliren lassen. Zu meinen Messungen benutzte ich daher in der Folge ein Thomson'sches Quadrantenelectrometer, und zwar in der von Dr. Edel-

mann in München zweckmässig construirten Form mit cylindrischen Quadranten. Trotz dessen geringerer Empfindlichkeit gab ich dem Electrometer doch den Vorzug, weil dadurch jegliche secundäre electromotorische Wirkung gänzlich vermieden werden konnte.

Die Verbindung der Electroden des Thermoelementes mit diesem Electrometer wurde mittelst des von Prof. Dr. v. Beetz[1]) beschriebenen Doppelschlüssels für electrometrische Messungen bewerkstelligt. Die Electroden des Thermoapparates sowohl, als die des Normalelementes waren mittelst geeigneter Klemmschrauben an Kautschukstäben befestigt, die durch ein passendes Stativ gehalten wurden; auch waren die Metalltheile des Schlüssels auf Kautschukklötzchen befestigt. Da jedoch sämmtliche Kautschuktheile im Anfange ableiteten, wie sich bei Einstellung des Electrometers und bei dessen Prüfung auf Constanz des Ausschlages zeigte, so wurden dieselben sämmtlich mit concentrirter Schellacklösung wiederholt angestrichen, und stets, wenn sie trocken geworden waren, mehrere mal durch die Flamme eines Bunsenbrenners geführt, sodass ein ganz gleichmässiger glänzender Schellacküberzug entstand. Durch dieses Verfahren gelang es mir endlich, das Ableitungsvermögen gänzlich zu beseitigen, sodass ein mit irgend einem solchen Kautschuktheile berührtes sehr empfindliches Goldblattelectroskop seine Ladung minutenlang völlig unverändert erhielt. Die Ebonittheile des Electrometers selbst waren vollkommen gute Isolatoren, wovon ich mich durch Prüfung mit eben diesem Electroskop überzeugte. Die Untersuchung mit dem Electroskop wurde sodann von Zeit zu Zeit an sämmtlichen Kautschuktheilchen wieder vorgenommen, aber keine merkliche Ableitung mehr beobachtet.

Die Ladung der Aluminiumnadel des Electrometers wurde durch 260 Zink-Kupfer-Elemente einer Wasserbatterie erzielt, deren Zinkpol zur Erde abgeleitet, d. h. mit der Gasleitung des Laboratoriums verbunden war; das Gleiche war der Fall für den einen Pol des Thermoelementes. Die

1) v. Beetz, Wied. Ann. **10.** p. 371, hier p. 372. 1880.

dünnen Zinkstäbchen und die Kupferdrähte der Ladeelemente befanden sich in Reagensgläschen, die zu drei Vierteln mit Brunnenwasser gefüllt waren; um auch hier eine Ableitung zu vermeiden, waren sämmtliche Reagensgläser mit einem Paraffinüberzug versehen und auf und zwischen ebenfalls paraffinirten Glasstreifen in mehreren Parallelreihen aufgestellt.

Die Anwendung des v. Beetz'schen Doppelschlüssels ermöglichte es, in der Zeit, während am Thermoelement die Temperatur gesteigert wurde, ein paar Ablesungen für das Normalelement zu machen, theils um die Constanz desselben zu controliren, theils um auf eine allenfallsige äussere Störung sofort aufmerksam zu werden. Das Normalelement selbst war ein trockenes Daniellelement von der Art, wie sie v. Beetz[1]) neuerdings beschrieben und für electrometrische Messungen besonders vortheilhaft erprobt hat. Seine Potentialdifferenz betrug 1,058 Volt nach eigenhändiger Messung von Hrn. Prof. Dr. v. Beetz, und es lieferte eine Einstellung am Electrometer von im Mittel 123,9 Doppelmillimetern, was für 1 Doppelmillimeter Ausschlag eine Potentialdifferenz von 0,00854 Volt beträgt. Die Einstellung des Electrometers zeigte sich infolge obengenannter Vorsichtsmaassregeln sehr constant und variirte zwischen 125,3 und 122,8 Doppelmillimetern. Während der kurzen Dauer eines Versuches habe ich eine Variation der Einstellung nie beobachten können. Da bei jeder Temperaturerhöhung am Thermoelement mindestens drei Ablesungen der Einstellungen und bei einer und derselben Combination zweier Electrolyten mindestens zwei, meist drei getrennte Beobachtungsreihen aufgestellt wurden und überdies bei der nur 2,49 m betragenden Entfernung des Spiegels von der Scala 1 Doppelmillimeter der letzteren im Fernrohr scheinbar etwa 1,2 mm betrug, so konnten die Zehntel der Scalentheile noch mit grösster Genauigkeit geschätzt werden, sodass die 0,0001 Volt in meinen Tabellen wohl noch als richtig gelten können. Die Ablenkung am Electrometer betrug nie mehr als 3 Sca-

1) v. Beetz, Wied. Ann. 22. p. 402 ff. 1884.

lentheile = 0,023°, sodass die sich ergebenden Ausschlagswinkel den Scalentheilen proportional gesetzt und die dadurch bedingten Fehler hier völlig vernachlässigt werden können.

Die Temperaturen endlich wurden an vier Thermometern abgelesen, die sämmtlich mit einem Lufthermometer verglichen und auf dasselbe reducirt wurden. Zwei davon waren in $^1/_1$ Grade von je etwa 2 mm Länge getheilt, sodass die $^1/_{10}$ Grade noch mit Genauigkeit schätzbar waren. Dieselben wurden mittelst Korkstopfen in die Röhren A_0 und B_0 des Apparates (cf. Fig. 2) eingesetzt, und ihre Quecksilbergefässe befanden sich so nahe als möglich an der zu erwärmenden Contactstelle. Die beiden anderen Thermometer, welche zur Messung der Temperaturen der kalten Contactstelle dienten, waren in $^1/_{10}$ Grade getheilt und in dem die beiden Näpfe N_1 und N_2 umspülenden Kühlwasser möglichst nahe an den Näpfen aufgehängt. Die Temperaturen sämmtlicher vier Thermometer wurden unmittelbar nach der Ablesung am Electrometer verzeichnet, und zwar jedesmal die beiden Temperaturen für die erwärmte Contactstelle zuerst.

Ausserdem wurde stets eine Versuchsreihe bei zunehmender Erwärmung und eine solche bei Abkühlung der Contactstelle gemacht, wobei ich mich überzeugte, ob die anfängliche Potentialdifferenz wieder erreicht wurde. Die raschere Zusammenstellung des Apparates und die bedeutend einfachere Messung mit dem Electrometer gestattete eine viel schnellere Vollendung eines Versuches, als dies anfangs unter Anwendung der Compensationsmethode der Fall war, wodurch gleichzeitig einer stärkeren Diffusion der Flüssigkeiten vorgebeugt wurde. Die Dauer eines Versuches, Zusammenstellung des Apparates, Erwärmung und Abkühlung betrug nie mehr als eine Stunde.

Die Erwärmung der Contactstelle wurde ferner in keinem Falle höher als bis zu etwa 60° C. gesteigert, sowohl um ein Zerspringen der Glasröhren des Apparates als auch eine Erhöhung der Flüssigkeitstemperatur in den Näpfen thunlichst zu vermeiden.

Dass nun die unter solchen Vorsichtsmaassregeln ge-

messenen electromotorischen Kräfte der Hauptsache nach thermischer Natur sind, glaube ich mit vollem Rechte behaupten zu können. Denn eine durch den Contact der Flüssigkeiten an sich entstehende Potentialdifferenz war dadurch ausgeglichen, dass an der zweiten Contactstelle in dem einen Becherglas die entgegengesetzte Anordnung der Electrolyten vorhanden war. Eine Electricitätserregung infolge einer durch die Erwärmung bedingten chemischen Thätigkeit an der Berührungsstelle scheint mir ebenfalls nicht recht denkbar; denn es wurden entweder blos Lösungen von Salzen ein und derselben Säure in Berührung gebracht oder Lösungen von Salzen ein und desselben Metalles. Wäre z. B. Kupfervitriol- und Zinkvitriollösung in Berührung und überhaupt ein Zerfallen der Salze in Metall und Säure unter gleichzeitiger Zerlegung eines Theiles des Lösungswassers denkbar, so würde also aus:

$CuSO_4 + H_2O + aq$ $H_2SO_4 + CuO + aq$, und

aus: $ZnSO_4 + H_2O + aq$ $ZnO + H_2SO_4 + aq$

entstehen. Da aber die so gebildeten Säuren in statu nascendi unter keinen Umständen in Gegenwart der Metalloxyde frei bestehen könnten, so würden wieder die ursprünglichen Salze $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ entstehen, und es ist leicht ersichtlich, dass die Wärme, die bei dem Zerfallen der Verbindungen allenfalls frei wird, nothwendigerweise bei der Bildung der ursprünglichen Salze, auch wenn ein gegenseitiger Austausch der Säure stattgefunden hätte, wieder vollständig aufgebraucht wird.

Die einzig denkbare Möglichkeit ist die, dass die beiden Salze derselben Säure ein Doppelsalz bilden, also in dem angeführten Beispiele das Doppelsalz $CuZn(SO_4)_2$, bei dessen Bildung Wärme erzeugt, resp. verbraucht wird, und sich dann im weiteren Verlaufe als thermoelectromotorische Kraft kundgibt. Tritt nun aber eine solche Doppelsalzbildung unter den eben geschilderten begleitenden Umständen bei gewöhnlicher Temperatur auf, so wäre es undenkbar, dass das Element anfänglich ohne jegliche messbare Potentialdifferenz erhalten werden könne, wie es bei sorgfältiger Behandlung der Electroden thatsächlich der Fall ist. Man

könnte nun einwenden, dass die fragliche Electricitätserregung zum Theil durch die Ungleichheit der Electroden paralysirt sein könne und infolge dessen nach aussen nicht zur Wahrnehmung gelange. Dem widerspricht aber der Umstand, dass ich die Electroden stets, wie bereits oben erwähnt wurde, noch vor Einsetzung des Apparates in die durch einen Heber verbundenen Bechergläser brachte und sie so zunächst auf ihr electromotorisches Verhalten prüfte; ich konnte dabei keinen Unterschied wahrnehmen zwischen der so erhaltenen Einstellung des Electrometers und derjenigen, welche das vollständig zusammengestellte Thermoelement in kaltem Zustande lieferte. Geschieht aber nun die Doppelsalzbildung erst infolge der Erwärmung, und entsteht dadurch ein gewisser Potentialunterschied, so ist ja eben dies eine thermoelectrische Erregung zwischen den Electrolyten.

Hat man nun den anderen Fall, bei welchem nur Salze ein und desselben Metalles, aber verschiedener Säuren, in Berührung treten, so könnte hier höchstens ein Wechsel der Säuren entstehen, wodurch die Wärmetönung nothwendig in keiner Weise alterirt werden würde, und also auch von vornherein eine Electricitätserregung nicht denkbar ist. Denn ist M irgend ein Metall, und sind S_1 und S_2 zwei mit diesem Metall verschiedene Salze bildende Säuren, und wird bei der Verbindung von M mit S_1 die Wärme $\pm W_1$, bei der Vereinigung von M mit S_2 zum Salz MS_2 die Wärme $\pm W_2$ gebraucht, so könnte bei dieser Art der Zusammenstellung nur aus MS_1 $M + S_1$, aus MS_2 $M + S_2$ entstehen, wobei beziehungsweise die Wärmen $\pm W_1$ und $\pm W_2$ frei würden. Und wenn nun auch ein Austausch der Säuren stattfindet, so wird im ersten Falle $\pm W_2$, im zweiten $\pm W_1$ wieder zur Bildung der Salze verbraucht werden, der Wärmezustand an der Contactstelle wird also dabei durchaus keine Aenderungen erleiden können. Die Bildung eines Doppelsalzes ist aber in diesem Falle, wie die Chemie lehrt, überhaupt ausgeschlossen, es kann somit die gemessene Potentialdifferenz nur thermischen Ursprunges sein.

Eine störende Ursache bei meiner Anordnung der Versuche könnte also nur in der Anwendung einer Membran

zum Abschluss des Rohres B zu finden sein. Durch obige, aus einer Reihe von Versuchen mitgetheilte Tabellen kann aber, wie bereits erwähnt, ein nachtheiliger Einfluss in einer bestimmten Richtung auf die Grösse der thermoelectromotorischen Kräfte nicht erkannt werden.

Noch möchte ich anführen, dass sämmtliche bei meinen Versuchen verwendeten Salze als „chemisch rein“ aus der Fabrik von Dr. F. Schnitzer und Comp. in München bezogen waren. Dieselben wurden meist unter Erwärmung in destillirtem Wasser gelöst, das von dem Destillationsapparat des Laboratoriums stets in hinreichender Menge zu erhalten war. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der auf Zimmertemperatur erkalteten und filtrirten Lösungen geschah mittelst der für rasche Messungen bequemen Mohr'schen Wage.

Nach jedem Versuche wurden selbstverständlich die Glasröhren des Apparates zunächst ein bis zwei Minuten lang tüchtig mit Wasser aus der Wasserleitung und schliesslich drei- bis viermal mit destillirtem Wasser ausgespült. Es braucht ferner nicht erwähnt zu werden, dass Versuchsreihen, bei denen die Diffusion wegen der Verschiedenheit der Farbe der Lösungen einigermassen controlirt werden konnte, nur dann in die folgenden Tabellen aufgenommen wurden, wenn die Diffusion während der ganzen Dauer des Versuches sich als gering erwies. Bei Farblosigkeit beider Lösungen konnte das Fortschreiten der Diffusion freilich nicht controlirt werden; es wurde dann diesem Uebelstande durch möglichste Beschleunigung des Messversuches abzuhelfen gesucht; auch wurden in diesem Falle stets drei, oft vier Versuchsreihen für dieselbe Combination gemacht.

Die nun folgenden Tabellen sind in der Weise angeordnet, dass sie in der ersten Rubrik die specifischen Gewichte s_1 und s_2 der Salzlösungen nebst den Temperaturen, bei denen sie gemessen wurden, enthalten. Hierbei bezieht sich stets s_1 auf das in der Ueberschrift der Tabellen links stehende, s_2 auf das rechtsstehende Salz. In der zweiten Spalte findet sich unter t die Temperatur der kalten Contactstelle, d. h. die Temperatur des Wasserbades verzeichnet, in der dritten

die Temperatur T der erwärmten Contactstelle, beide t und T als Mittel je zweier Thermometerangaben gefunden und auf das Lufthermometer reducirt. In der vierten Rubrik steht die Temperaturdifferenz $T - t$ der Contactstellen, und in der fünften die bei dieser Temperaturdifferenz gemessenen und nach den von Kohlrausch[1]) angegebenen Vorschriften berechneten Spannungsdifferenzen E in Volt $= 10^8$ [$cm^{3/2}$ $g^{1/2}$ sec^{-2}] absoluten Einheiten. In der letzten Spalte „Bemerkungen" sind auf den betreffenden Versuch sich beziehende Angaben gemacht, insbesondere enthält dieselbe die jeweilige anfängliche Potentialdifferenz A.-P.-D.

Tabelle VI.

$CuSO_4$ | $ZnSO_4$

$CuSO_4$ ist positiver Pol, der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von $ZnSO_4$ zu $CuSO_4$.

(Uebereinstimmend mit Wild.)

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a)	18,92	31,00	12,08	0,00155	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}192$ bei 19°		42,69	23,77	0,00260	0,00102
$s_2 = 1{,}206$ bei 18,5°		50,45	31,53	0,00329	
		61,92	43,00	0,00401	
b)	14,95	27,26	12,31	0,00219	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}1572$ bei 18°		37,85	22,90	0,00364	0,00069
$s_2 = 1{,}1549$ bei 16,8°		46,43	31,48	0,00487	
		55,47	40,52	0,00570	
c)	13,25	26,67	13,42	0,00312	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}1215$ bei 15,2°		37,12	23,87	0,00480	0
$s_2 = 1{,}0984$ bei 18,0°		45,44	32,19	0,00564	
		52,30	39,05	0,00637	

Tabelle VII.

$CuSO_4$ | Na_2SO_4

$CuSO_4$ ist positiver Pol, der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von Na_2SO_4 zu $CuSO_4$.

1) Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Phys. 4. Aufl. § 84. II, § 49 u. 50,1.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a)	13,15	21,57	8,42	0,00190	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}192$ bei 19°		29,23	16,08	0,00361	0,00132
$s_2 = 1{,}0962$ bei 20,8°		39,66	26,51	0,00431	
		49,32	36,17	0,00561	
		60,92	47,77	0,00625	
b)	14,31	22,68	8,37	0,00227	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}192$ bei 19°		31,49	17,18	0,00403	0,00046
$s_2 = 1{,}0858$ bei 16,5°		41,12	26,81	0,00499	
		49,59	35,28	0,00580	
		61,05	46,74	0,00631	
c)	16,51	27,60	11,09	0,00286	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}192$ bei 19°		36,01	19,50	0,00423	0,00031
$s_2 = 1{,}0778$ bei 16,5°		47,61	31,10	0,00526	
		57,12	40,61	0,00640	
d)	14,42	23,98	9,56	0,00107	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}166$ bei 16,3°		34,73	20,31	0,00156	0,00104
$s_2 = 1{,}0995$ bei 17,5°		42,83	28,41	0,00276	
		53,12	38,70	0,00405	
e)	14,42	23,35	8,93	0,00210	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}166$ bei 16,3°		34,28	19,86	0,00347	0,00050
$s_2 = 1{,}0778$ bei 16,5°		42,71	28,29	0,00446	
		53,28	38,86	0,00495	
		62,66	48,24	0,00531	

Anschliessend an die Tabelle VII möchte ich bemerken, dass Wild für die Combination $CuSO_4|K_2SO_4$ die Stromrichtung von dem letzteren Electrolyt zur Kupfervitriollösung übergehend gefunden hat, woraus sich in Anbetracht der nahen chemischen Verwandtschaft der Metalle Kalium und Natrium auch die Richtigkeit der von mir gefundenen Stromrichtung schliessen lässt. Leider ist eine genauere Vergleichung der Wild'schen Messresultate mit den meinigen nicht möglich, da Wild nicht angibt, für welche Temperaturdifferenz der Contactstellen die von ihm gefundenen Werthe der thermoelectromotorischen Kräfte gültig sind. Ferner möge hier noch erwähnt werden, dass bei allen Combinationen, bei welchen Kupfervitriollösung mit einem anderen Salz in Berührung war, die Kupfervitriollösung stets in den Bechergläsern sich befand. Bei allen anderen Zusammenstellungen war stets die specifisch leichtere Lösung in dem durch die Membranen abgeschlossenen Rohre B enthalten.

Tabelle VIII.

H_2SO_4 | $CuSO_4$

H_2SO_4 ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von $CuSO_4$ zu H_2SO_4.

(Uebereinstimmend mit Wild.)

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a)	16,46	29,37	12,91	0,00194	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}046$ bei 17,0°		38,48	22,02	0,00334	0,00094
$s_2 = 1{,}0752$ bei 17°		48,90	32,44	0,00433	
		57,61	41,15	0,00526	
b)	16,20	25,93	9,73	0,00280	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}046$ bei 17°		28,84	12,64	0,00582	0,00038
$s_2 = 1{,}112$ bei 18,6°		38,55	22,35	0,00961	
		50,08	33,88	0,01112	
c)	13,18	22,67	9,49	0,00282	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}04225$ bei 14,5°		34,32	21,14	0,00424	0,00127
$s_2 = 1{,}1215$ bei 15,2°		41,14	27,96	0,00729	
		47,15	33,97	0,00926	
		55,55	42,37	0,01139	
d)	13,61	25,74	12,13	0,00251	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}04225$ bei 14,5°		29,75	16,14	0,00773	0,00110
$s_2 = 1{,}1386$ bei 13°		45,25	31,64	0,01001	
		55,17	41,56	0,01192	
e)	18,61	32,34	13,73	0,00271	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}075$ bei 19°		39,20	20,59	0,00616	0
$s_2 = 1{,}192$ bei 19°		49,50	30,89	0,00896	
		60,10	41,49	0,01068	

Tabelle IX.

$CuSO_4$ | H_2O (destillirt)

$CuSO_4$ ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von H_2O zu $CuSO_4$.

(Uebereinstimmend mit Wild.)

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a)	16,41	31,62	15,21	0,00408	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}075$ bei 17,2°		37,56	21,15	0,00453	0
$s_2 = 0{,}998$ bei 17°		45,48	29,07	0,00560	
		53,66	37,25	0,00693	
b)	20,49	32,18	11,69	0,00244	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}192$ bei 19°		40,24	17,75	0,00376	0,00065
$s_2 = 0{,}998$ bei 18,2°		51,79	31,30	0,00511	
		57,24	36,75	0,00608	

Tabelle X.

$CuSO_4$ | $FeSO_4$

$CuSO_4$ ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von $FeSO_4$ zu $CuSO_4$.

(Uebereinstimmend mit Wild.)

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
s_1 = 1,1574 bei 17,3°	15,36	39,52	24,16	0,00124	A.-P.-D.
s_2 = 1,170 bei 17,0°		49,70	34,34	0,00247	0,00134
		53,97	38,62	0,00298	

Die soeben in Tabelle X angeführte Combination $CuSO_4|FeSO_4$ liess eine eingehendere Untersuchung deshalb nicht zu, weil sich hier die Contactstellen infolge chemischer Einwirkung rasch braun färbten und jedenfalls aus dem Ferrosulfat zum Theil Ferrisulfat gebildet wurde.

Tabelle XI.

$ZnSO_4$ | Na_2SO_4

$ZnSO_4$ ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von Na_2SO_4 zu $ZnSO_4$.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a)	20,07	34,48	14,41	0,00212	A.-P.-D.
s_1 = 1,206 bei 18,5°		44,31	24,24	0,00397	0,00198
s_2 = 1,087 bei 20,6°		53,88	33,81	0,00602	
b)	20,80	30,91	10,11	0,00384	A.-P.-D.
s_1 = 1,206 bei 18,5°		41,54	20,74	0,00648	0
s_2 = 1,0778 bei 19,5°		50,98	30,18	0,00815	

Tabelle XII.

H_2SO_4 | $ZnSO_4$

H_2SO_4 ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von $ZnSO_4$ zu H_2SO_4.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
s_1 = 1,048 bei 19,9°	16,41	31,44	15,03	0,00134	A.-P.-D.
s_2 = 1,0646 bei 17,2°		41,91	25,50	0,00206	0,00068
		50,92	34,51	0,00444	
		62,96	46,55	0,00664	

Tabelle XIII.

H_2O (destillirt) | $ZnSO_4$

H_2O ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von $ZnSO_4$ zu H_2O.

(Wild gibt hier die entgegengesetzte Stromrichtung an.)

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
$s_1 = 0{,}998$ bei 17,5°	22,56	32,46	9,90	0,00064	A.-P.-D.
$s_2 = 1{,}210$ bei 24°		42,69	20,13	0,00154	0,00128
		51,37	28,81	0,00261	
		60,46	37,90	0,00394	

Tabelle XIV.

H_2SO_4 | Na_2SO_4

H_2SO_4 ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von Na_2SO_4 zu H_2SO_4.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
$s_1 = 1{,}048$ bei 19,9°	18,18	35,51	17,33	0,00284	A.-P.-D.
$s_2 = 1{,}0662$ bei 20,8°		40,66	22,48	0,00448	0,00240
		49,93	31,75	0,00560	
		60,30	42,12	0,00771	

Es mögen nun ein paar Versuchsreihen zwischen Chloriden und Sulfaten desselben Metalls folgen. Die Werthe der thermoelectromotorischen Kräfte sind im allgemeinen sehr klein, nur bei der Combination $CuSO_4|CuCl_2$ ergaben sich jedenfalls infolge einer chemischen Aenderung des $CuCl_2$ grössere Potentialdifferenzen.

Tabelle XV.

$CuSO_4$ | $CuCl_2$

$CuSO_4$ ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle vom Chlorid zum Sulfat.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a)	18,03	33,78	15,75	0,00159	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}098$ bei 18,5°		43,91	25,88	0,00267	0,00143
$s_2 = 1{,}0505$ bei 20°		54,10	36,07	0,00306	
		66,78	48,75	0,00362	

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
b)	22,05	34,61	12,56	0,00105	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}192$ bei 19°		51,71	29,66	0,00265	0,00208
$s_2 = 1{,}066$ bei 22,2°		63,51	41,46	0,00338	
c)	17,56	22,84	5,28	0,00074	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}192$ bei 19°		31,78	14,22	0,00200	0,00116
$s_2 = 1{,}167$ bei 22°		41,26	23,70	0,00218	
		53,08	35,52	0,00467	

Tabelle XVI.

Na_2SO_4 | NaCl

Na_2SO_4 ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle vom Chlorid zum Sulfat.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a)	17,71	24,99	7,28	0,00037	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}0662$ bei 20,8°		35,54	17,83	0,00063	0
$s_2 = 1{,}0706$ bei 18,3°		43,62	25,91	0,00069	
		54,99	37,28	0,00098	
		64,53	46,82	0,00127	
b)	18,54	22,43	3,89	0,00005	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}087$ bei 23,6°		33,59	15,05	0,00015	0
$s_2 = 1{,}113$ bei 23°		43,32	24,72	0,00082	
		51,76	32,22	0,00114	

Die Tabellen XV und XVI lassen erkennen, dass bei Erwärmung der Contactstelle das Sulfat stets thermoelectrisch zum positiven Pol wird, das Chlorid zum negativen. Das gleiche Resultat ergab sich auch bei Prüfung der Combination $H_2SO_4 \mid HCl$. Ich unterlasse es jedoch, die Versuchsreihen für dieses Element anzuführen, da die hier mittelst der Compensationsmethode ausgeführten Messungen zwar entschieden obiges Verhalten erkennen lassen, aber im allgemeinen Verlaufe eine sehr grosse Unbeständigkeit zeigen, sodass auf grössere Werthe öfter wieder kleinere folgen, ein Umstand, den ich zum grossen Theil auf Rechnung der Anwendung der Compensationsmethode setze, und ferner darauf, dass stets eine Säure mit den Electroden direct in Berührung war.

Bei den Untersuchungen über das thermoelectrische Ver-

halten von Chloriden habe ich es am zweckmässigsten gefunden, die Electroden stets mit Chlornatriumlösung in Berührung zu bringen; es ist daher bei fast allen Combinationen der eine Electrolyt Chlornatriumlösung. Bei anderen Zusammenstellungen waren bei weitem nicht so regelmässige Werthe erzielt worden; vor allem gilt dies für einige Combinationen mit $CuCl_2$, solange dasselbe aussen in den Näpfen sich befand. Es bildete sich hierbei jedenfalls, da Kupferelectroden angewandt wurden, aus dem Chlorid $CuCl_2$ das Chlorür Cu_2Cl_2, wodurch die Unregelmässigkeiten bedingt sind. Auch zeigte sich in diesem Falle stets, dass die Electroden mehr oder minder angegriffen waren. Bei den in der folgenden Tab. XVII angeführten Versuchen befand sich jedoch die Kupferchloridlösung stets in dem durch die Membranen verschlossenen Rohr; überdies wurde eine Kochsalzlösung von hohem Salzgehalt gewählt. Trotz der angewandten Vorsicht zeigten die anfänglichen Potentialdifferenzen meist eine beträchtliche Höhe, was leider nicht verhindert werden konnte.

Tabelle XVII.

$CuCl_2$ | NaCl

$CuCl_2$ ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von NaCl zu $CuCl_2$.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a)	21,59	33,93	12,34	0,00033	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}066$ bei 22,2°		52,06	30,47	0,00154	0,00419
$s_2 = 1{,}186$ bei 23°		62,39	40,80	0,00296	
b)	21,32	33,73	12,41	0,00080	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}104$ bei 22,8°		50,88	29,56	0,00301	0,00430
$s_2 = 1{,}186$ bei 23°		61,16	39,84	0,00715	
c)	21,53	37,58	16,05	0,00769	A.-P.-D.
$s_1 = 1{,}167$ bei 22°		54,51	32,89	0,01262	0,00339
$s_2 = 1{,}186$ bei 23°		62,89	41,36	0,01484	

Tabelle XVIII.

NaCl | $(NH_4)Cl$

NaCl ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von $(NH_4)Cl$ zu NaCl.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a)	22,15	33,83	11,68	0,00124	A.-P.-D.
s_1 = 1,195 bei 22,0°		42,92	20,77	0,00192	0,00271
s_2 = 1,062 bei 21,4°		53,40	31,25	0,00271	
		62,48	40,33	0,00322	
b)	22,05	33,63	11,58	0,00145	A.-P.-D.
s_1 = 1,195 bei 22°		53,32	31,27	0,00254	0,00164
s_2 = 1,0792 bei 23°		63,36	41,31	0,00357	
c)	18,60	34,55	15,95	0,00258	A.-P.-D.
s_1 = 1,113 bei 23°		41,70	23,10	0,00416	0,00189
s_2 = 1,028 bei 20,4°		51,80	33,20	0,00456	

Tabelle XIX.

$CaCl_2$ | NaCl

$CaCl_2$ ist positiver Pol; der Strom geht an der erwärmten Contactstelle von NaCl zu $CaCl_2$.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a)	19,34	35,62	16,28	0,00197	A.-P.-D.
s_1 = 1,065 bei 21,2°		51,84	32,50	0,00409	0
s_2 = 1,195 bei 22,0°		61,81	42,47	0,00507	
b)	20,41	35,26	14,85	0,00134	A.-P.-D.
s_1 = 1,0964 bei 20,9°		51,44	31,03	0,00269	0,00059
s_2 = 1,195 bei 22°		60,63	40,22	0,00418	
c)	20,49	35,82	15,33	0,00030	A.-P.-D.
s_1 = 1,122 bei 21°		54,46	30,97	0,00104	0,00010
s_2 = 1,195 bei 22°		62,25	41,76	0,00178	
d)	17,45	32,18	14,73	0,00138	A.-P.-D.
s_1 = 1,065 bei 21,2°		45,28	27,83	0,00216	0,00012
s_2 = 1,134 bei 18,5°		59,31	41,86	0,00271	
		70,49	53,04	0,00379	

Tabelle XX.

$BaCl_2$ | NaCl

$BaCl_2$ ist positiver Pol; der Strom geht an der erwärmten Contactstelle von NaCl zu $BaCl_2$.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a)	18,50	33,47	14,97	0,00304	A.-P.-D.
		42,82	24,32	0,00543	0,00012
$s_1 = 1{,}080$ bei 18,2°		51,41	32,91	0,00681	
$s_2 = 1{,}195$ bei 22°		63,62	45,12	0,00780	
b)	19,70	31,93	12,23	0,00109	A.-P.-D.
		40,99	21,29	0,00320	0
$s_1 = 1{,}110$ bei 19,8°		52,84	33,14	0,00448	
$s_2 = 1{,}195$ bei 22°		62,88	43,18	0,00590	
c)	19,32	32,45	13,13	0,00229	A.-P.-D.
		41,37	22,05	0,00409	0
$s_1 = 1{,}1605$ bei 19,2°		50,01	30,69	0,00558	
$s_2 = 1{,}180$ bei 18°		61,56	42,24	0,00793	

Tabelle XXI.

$SrCl_2$ | NaCl

$SrCl_2$ ist positiver Pol: der Strom geht an der erwärmten Contactstelle von NaCl zu $SrCl_2$.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a)	18,50	32,21	13,71	0,00172	A.-P.-D.
		41,42	22,92	0,00352	0,00069
$s_1 = 1{,}068$ bei 18,8°		49,72	31,22	0,00451	
$s_2 = 1{,}192$ bei 20,6°		60,47	41,97	0,00665	
b)	18,28	32,97	14,69	0,00066	A.-P.-D.
		41,57	23,29	0,00213	0
$s_1 = 1{,}1205$ bei 18,3°		50,47	32,19	0,00370	
$s_2 = 1{,}192$ bei 20,6°		61,02	42,74	0,00493	
c)	17,66	32,19	14,53	0,00053	A.-P.-D.
		42,95	25,29	0,00268	0,00026
$s_1 = 1{,}174$ bei 20,4°		52,16	34,50	0,00342	
$s_2 = 1{,}192$ bei 20,6°		61,42	43,76	0,00461	

Tabelle XXII.

HCl | NaCl

HCl ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von NaCl zu HCl.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a)	19,41	34,22	14,81	0,00289	A.-P.-D.
s_1 = 1,048 bei 20°		41,27	21,86	0,00592	0,00023
s_2 = 1,192 bei 20,6°		50,41	31,00	0,00901	
		60,25	40,84	0,00986	
b)	18,50	32,86	14,36	0,00146	A.-P.-D.
s_1 = 1,061 bei 20°		42,99	24,49	0,00450	0
s_2 = 1,192 bei 20,6°		50,57	32,07	0,00641	
		61,77	43,27	0,00837	

Tabelle XXIII.

H_2O (destillirt) | NaCl

H_2O ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von NaCl zu H_2O.

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
s_1 = 0,998 bei 17,3°	18,39	32,53	14,14	0,00122	A.-P.-D.
s_2 = 1,192 bei 22°		40,34	21,95	0,00248	0
		50,78	32,39	0,00338	
		61,52	43,13	0,00426	

Bei einer Reihe von anderen Combinationen muss ich mich auf eine Mittheilung über die Richtung des entstehenden Thermostromes beschränken; ich habe dieselben nämlich mittelst der Compensationsmethode untersucht und dabei meistens grosse Unregelmässigkeiten in den Werthen der electromotorischen Kräfte gefunden. Jedoch lassen die gemessenen Grössen im allgemeinen eine Zunahme der thermoelectromotorischen Kräfte mit einer Zunahme der Temperaturdifferenz deutlich erkennen. Dieses Verhalten habe ich auch stets bei der Abkühlung der erwärmten Contactstelle bestätigt gefunden, wobei ich nicht mehr die thermoelectromotorischen Kräfte mittelst der Compensationsmethode ermittelte, sondern das Flüssigkeitsthermoelement unmittelbar in den Stromkreis meines Galvanometers einschaltete und

so von Zeit zu Zeit durch einen kurz dauernden Stromschluss die Stromstärke des Thermoelementes notirte.

Die in Frage stehenden Salze sind in der Reihe:

$(NH_4)Cl$, KCl, $NaCl$, $CuCl_2$, HCl

so angeordnet, dass in irgend einer Combination aus zweien dieser Salze stets ein Thermostrom in der Richtung vom linken zum rechts stehenden Salze entsteht, dass also HCl in Berührung mit allen übrigen in thermoelectrischer Hinsicht als positiver Pol erscheint.

Resultate.

Wenn nun auch die in obigen Tabellen gegebenen Grössen jedenfalls nur angenäherte, innerhalb beträchtlicher Grenzen variirende Werthe der wahren thermoelectrischen Kräfte zwischen den betrachteten Electrolyten sind, da ja nicht einmal zwei Versuche selbst bei Anwendung der peinlichsten Sorgfalt unter genau den gleichen begleitenden Umständen ausgeführt werden, und bei jeder Messung andere und andere Einflüsse sich geltend machen können, so geben dieselben wenigstens einen ungefähren Begriff von der Grösse der in Rede stehenden electrischen Erregungen. Man darf daher auch zwischen den Resultaten verschiedener Experimentatoren keine sehr grosse Uebereinstimmung erwarten, denn es werden sich in einem gegebenen Falle nicht einmal alle störenden Einflüsse aufzählen, geschweige denn die dadurch verursachten Abweichungen vom wahren Werthe messend verfolgen lassen.

Nichtsdestoweniger wird man aus vorstehenden Messungen eine Reihe von Schlüssen ziehen können, bei denen es weniger auf die absoluten, als auf die relativen Grössen der thermoelectromotorischen Kräfte ankommt, und die nun zum Schlusse in kürze zusammengestellt werden sollen. Wegen der besseren Uebersichtlichkeit habe ich für sämmtliche Combinationen nach dem schon oben angeführten Princip Curven construirt, von denen einige auf der beigegebenen Tafel sich verzeichnet finden. Eine allenfallsige anfängliche Potentialdifferenz habe ich bei Zeichnung dieser Curven stets

ausser Acht gelassen, weil dadurch blos eine Parallelverschiebung der betreffenden Curve bedingt und die Uebersichtlichkeit beträchtlich erschwert wird. Für die als Abscissen gewählten Temperaturdifferenzen sind die $^1/_{10}$ Grade, bei den die electromotorischen Kräfte repräsentirenden Ordinaten die $^1/_{100\,000}$ Volt nur schätzungsweise eingetragen.

Auf Grund vorstehender Untersuchungen lassen sich also folgende Sätze aufstellen:

1. Die thermoelectromotorische Kraft eines aus zwei Electrolyten gebildeten Thermoelementes wächst mit der Zunahme der Temperaturdifferenz der Contactstellen.

2. In gleicher Weise nimmt die thermoelectromotorische Kraft wieder ab, wenn die Temperaturdifferenz der Contactstellen sich vermindert.

Hierzu sei bemerkt, dass die bei Abkühlung der erwärmten Contactstelle erhaltenen Potentialdifferenzen stets sehr gut mit den bei Erwärmung ermittelten übereinstimmten. Aus diesem Grunde habe ich es auch unterlassen, diesbezügliche Versuchsreihen anzuführen.

3. Diese durch Erwärmung hervorgerufene Potentialdifferenz ist im allgemeinen dem Temperaturunterschiede der Berührungsstellen nur annähernd proportional.

Dies ist daraus zu ersehen, dass die Curven (cf. Figurentafel) zwar von einer in ihrem Anfangspunkt gezogenen Tangente oder von einer ihre Endpunkte verbindenden Sehne abweichen, dass aber diese Abweichungen meist nicht sehr bedeutend sind.

4. Es scheint für jede der in Berührung gebrachten Lösungen eine Concentration zu existiren, bei welcher in der That diese Proportionalität der thermoelectromotorischen Kraft mit der Temperaturdifferenz der Contactstellen stattfindet.

Zu diesem Schlusse glaube ich deshalb berechtigt zu sein, weil sich die gefundenen Curven öfter durchschneiden, ein Fall, der bei der Combination $NaCl|NH_4Cl$ (cf. a) u. b) Fig. 10) am deutlichsten auftritt, sich aber auch für $NaCl|CaCl_2$,

$NaCl|BaCl_2$, $NaCl|SrCl_2$ (Fig. 8_a, 7_c, 9_a), für $CuSO_4|Na_2SO_4$ und $CuSO_4|H_2SO_4$ (Fig. 6_d, 5_a) unzweifelhaft erkennen lässt, ja für einige dieser Combinationen schon nahezu erreicht ist. Letztere Bemerkung trifft z. B. zu für das Thermoelement $NaCl|BaCl_2$ und für $NaCl|CaCl_2$.

5. Die thermoelectromotorische Kraft der meisten Combinationen nimmt im allgemeinen zu, wenn der Salzgehalt eines der Electrolyten abnimmt.

So bewirkt in der Combination $CuSO_4|Na_2SO_4$ und $ZnSO_4|Na_2SO_4$ die Abnahme des Gehaltes an Na_2SO_4 eine Zunahme der electromotorischen Kraft; ebenso bedingt die Verminderung des Gehaltes an $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$ und HCl ein Wachsen der Potentialdifferenz bei Berührung mit Chlornatriumlösung von gleichbleibendem Concentrationsgrade. Dieses Verhalten lässt sich durch Betrachtung der diesbezüglichen Curven ohne Mühe erkennen.

6. Die thermoelectromotorische Kraft wächst dagegen mit Zunahme des Salzgehaltes eines der Electrolyten bei den Combinationen $H_2SO_4|CuSO_4$, $CuSO_4|CuCl_2$, $Na_2SO_4|NaCl$, $NaCl|CuCl_2$, $NaCl|(NH_4)Cl$, und zwar gilt dies in der angeführten Reihe stets für den zweiten Electrolyten.

7. Bei Berührung eines Sulfates mit einem Chloride desselben Metalles wird stets das Sulfat in thermoelectrischer Hinsicht zum positiven Pol; dasselbe gilt auch für das Thermoelement $H_2SO_4|HCl$.

8. Die Chloride der alkalischen Erden $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$ geben in Berührung mit Ammonium- oder Kalium- oder Natriumchlorid stets einen Strom vom letzteren zum Chlorid der alkalischen Erde.

Als Beweis für die Richtigkeit der von mir gefundenen Stromrichtung möge noch angeführt werden, dass Schultz-Sellack[1]) ebenfalls bei dem Flüssigkeitsthermoelement

1) Schultz-Sellack, Pogg. Ann. **141.** p. 467—469. 1870.

$CaCl_2$ | $(NH_4)Cl$ einen von $(NH_4)Cl$ zu $CaCl_2$ gerichteten Thermostrom beobachtet hat.

9. Im allgemeinen ist die thermoelectrische Erregung zwischen zwei Electrolyten von dem gleichen Sinne wie die electrische Erregung durch blossen Contact.

Diesen Satz habe ich auf Grund einer Vergleichung meiner Resultate mit den für die Contacterregung zwischen Flüssigkeiten gültigen Sätzen gewonnen, die von Fechner[1]), Wild[2]), Schmidt[3]) und in neuester Zeit von Kittler[4]) aufgestellt worden sind.

10. Der Sinn der thermoelectrischen Erregung zwischen Salzen derselben Säure ist der gleiche, wie bei der einfachen Contacterregung der in den Salzen enthaltenen Metalle.

11. Die von mir untersuchten Chloride lassen sich zu einer Reihe ordnen, sodass der Thermostrom immer von der linken zur rechts stehenden Salzlösung gerichtet ist, wenn Chlornatriumlösung stets den einen der beiden Electrolyten bildet. Diese Reihe ist:

$(NH_4)Cl$, KCl, $NaCl$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CuCl_2$, HCl.

Dabei möchte ich jedoch bemerken, dass diese Anordnung, wie schon oben erwähnt, für jede Combination von irgend zwei Electrolyten gilt, wenn $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$ aus der Reihe fortgelassen werden. Ich habe zwar zwischen letzteren Salzen sowohl untereinander als in Berührung mit $CuCl_2$, resp. HCl ebenfalls Versuche angestellt, habe aber nicht zu befriedigenden Resultaten kommen können, da die Electroden sich dabei stets in ihrem Aussehen verändert zeigten, und infolge dessen keine constante anfängliche Einstellung erreicht werden konnte.

---

1) Fechner, Pogg. Ann. **48.** p. 1 u. 225. 1839.
2) Wild, l. c. p. 383.
3) Schmidt, Pogg. Ann. **109.** p. 106. 1860.
4) Kittler, l. c. p. 140. 1881.

Meinem hochverehrten Lehrer, dem verstorbenen Hrn. Prof. Dr. v. Beetz, bin ich für die vielfache Anregung und Unterstützung mit Rath und That, die er mir bei vorstehenden Untersuchungen in zuvorkommenster Weise zu Theil werden liess, zu herzlichstem Danke verpflichtet. — Gleichzeitig ergreife ich diese Gelegenheit, Hrn. Dr. Pfeiffer, k. Professor an der Industrieschule zu München, dem ehemaligen I. Assistenten des Hrn. Prof. v. Beetz, sowie Hrn. Assistent Dr. Weber für ihren vielfachen Beistand bei der Ausführung meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

München, im Januar 1886.

Fig. 1.

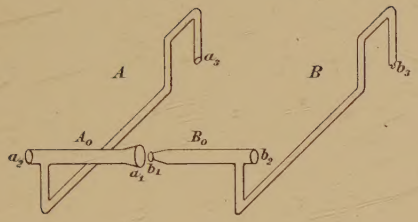
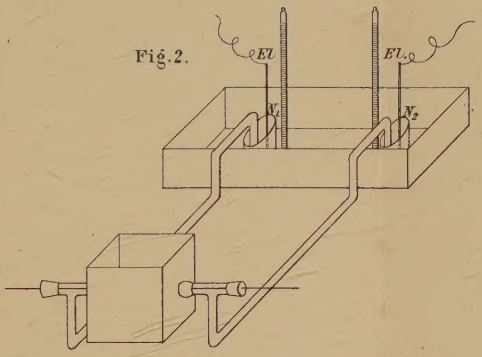


Fig. 2.



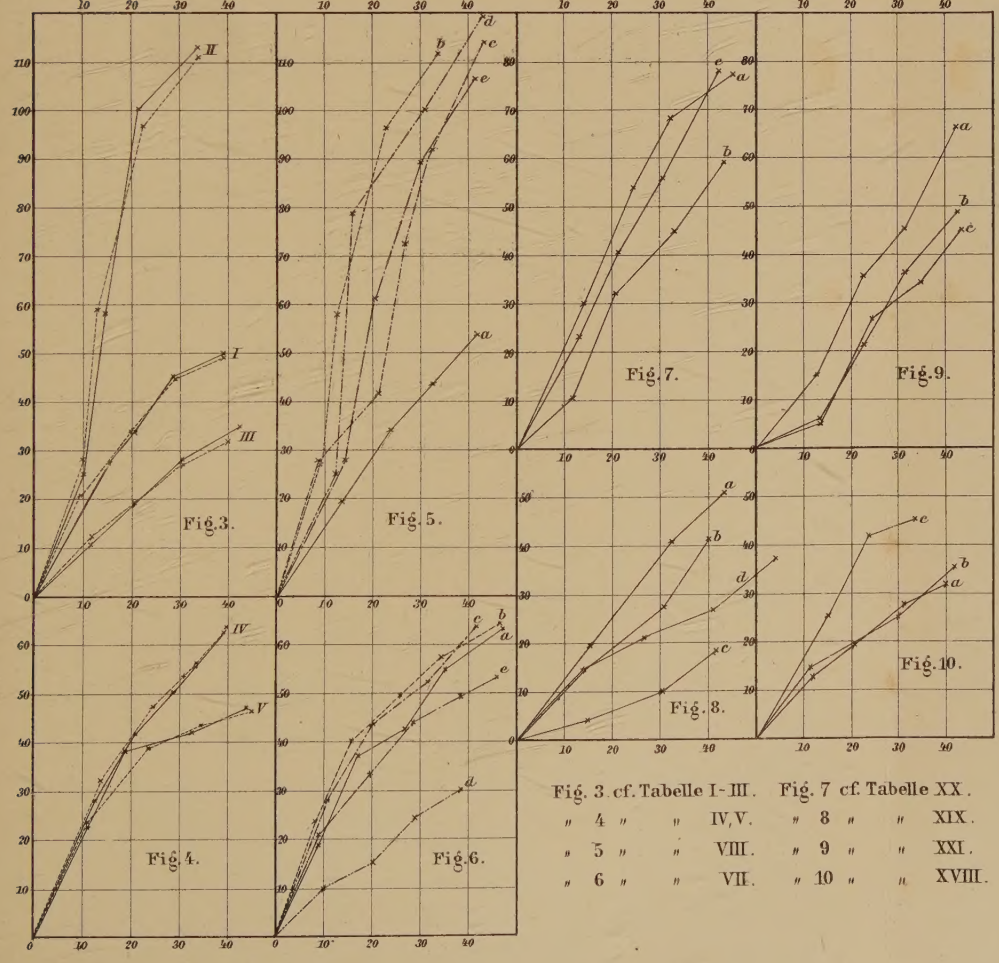


Fig. 3 cf. Tabelle I-III. Fig. 7 cf. Tabelle XX.
" 4 " " IV, V. " 8 " " XIX.
" 5 " " VIII. " 9 " " XXI.
" 6 " " VII. " 10 " " XVIII.